

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

JA 0040760

APR 1978

37505A/21

A41 E13

TEIJ 28.09.76

A(1-B3, 1-C1) E(6-D3, 6-D13, 7-D2, 7-E3).

156

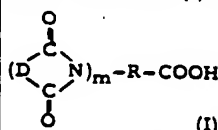
TEIJIN KK

*J5 3040-760

28.09.76-JA-115365 (13.04.78) C07d-2, 45

Unsatd. imido-ester(s) used to mfr. polyesterimide resins - prepd. by reacting unsatd. imido-carboxylic acid with polyol

New process for producing unsatd. imidoesters comprises (1) reacting ≥ 1 species (cpd. A) of unsatd. imidocarboxylic acids of formula (I) and/or their esters with ≥ 1 species of



polyols (B), or alternatively (2) reacting cpd. (A) and polyols (B) with ≥ 1 species of polycarboxylic acids and/or their ester-forming deriva. (C) (where R = (m+1)-valent organic residue; D = divalent organic residue contg. ethylene type C-C double bond; m is ≥ 1).

The unsatd. imidoesters are solidified by radical reaction of Michael addn. to polyamines to yield heat-resisting polyester imide resins, which are used as mouldings, enamel varnish, films, impregnant varnish or adhesives.

In (I), D includes  -CH=CH-, CH₂=C-CH₂-

CH₂=C-CH= and -CCl=CCl-, and R can be explained by the

corresp. aminocarboxylic acids of formula NH₂(CH₂)_p-CO-OH (where p = 1-20), or aminocarboxylic acids such as hexahydro-p-aminobenzoic acid, 4-aminomethyl-cyclohexanecarboxylic acid, etc. (B) includes aliphatic or alicyclic polyols, e.g. ethylene glycol, tetramethylene glycol, cyclohexanedimethylol, etc., or aromatic or heterocyclic polyols, e.g., hydroquinone, tri(β-hydroxyethyl)isocyanurate, etc. (C) includes terephthalic acid, isophthalic acid, naphthalenedicarboxylic acid, etc. The reaction is carried out at 150-300°C under usual or decreased pressure in fusing state or in an inert solvent, e.g., PhMe, Ph(Me)₂, PhCl, Ph(Cl)₂, PhNO₂, cresol, in the presence of Li, Na, K, Ca, Mg, Mn, Zn, Fe, Co, Ti, Sb, Sn, Pb, Ge, B or their cpds. (5pp52)

⑨日本国特許庁
公開特許公報

⑩特許出願公開
昭53—40760

⑪Int. Cl.³
C 07 D 209/48

識別記号

⑫日本分類
16 E 33

庁内整理番号
7009—44

⑬公開 昭和53年(1978)4月13日

発明の数 2
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭不飽和イミドエステル類の製造法

⑮特 願 昭51—115365

⑯出 願 昭51(1976)9月28日

⑰発 明 者 稲田博夫
日野市旭ヶ丘2—33—14
同 岩田薫

日野市多摩平3—18—4

⑱発 明 者 吉田二司

日野市多摩平3—5—18

⑲出 願 人 帝人株式会社

大阪市東区南本町1丁目11番地

⑳代 理 人 弁理士 前田純博

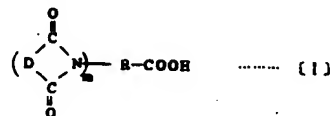
明 細 書

1. 発明の名称

不飽和イミドエステル類の製造法

2. 特許請求の範囲

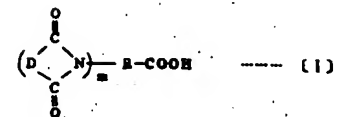
1. 一般式(1)



但し、式中Rは(m+1)価の有機基、Dはエチレン置換基—炭素二重結合を含む2価の有機基、mは1以上の整数を示す。

で表わされる不飽和イミドカルボン酸及び／又はそのエステル、少なくとも1種の化合物(A)と、少なくとも1種のポリオール(B)とを反応せしめることを特徴とする不飽和イミドエステル類の製造法。

2. 一般式(1)



但し、式中Rは(m+1)価の有機基、Dはエチレン置換基—炭素二重結合を含む2価の有機基、mは1以上の整数を示す。

で表わされる不飽和イミドカルボン酸及び／又はそのエステル、少なくとも1種の化合物(A)と、少なくとも1種のポリオール(B)とを反応せしめることを特徴とする不飽和イミドエステル類の製造法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は耐熱性熱硬化樹脂の原料として有用な不飽和イミドエステル類の製造法に係する。従来、不飽和基を有し、ラジカル硬化しうる樹脂としては、例えば不飽和ポリエステル、ジアリールフタレート樹脂及びマレイミド系樹脂等が知られている。特にマレイミド系樹脂は一般

ビスマレイミド化合物をラジカル的に硬化させることにより得られ、耐熱性に優れた樹脂として電気、電子、機械その他の部品等の分野に成型品、化粧板、積層板、エナメルワニス、含浸ワニス等の形態でひろく使用されている。更に上記ビスマレイミド化合物は、これが単にラジカル的に硬化可能であるのみならずポリアミン類とのマイケル付加反応により架橋硬化することも可能であり、応用範囲の広い化合物である。かかるビスマレイミド化合物のうち特に主鎖にエステル結合を有するいわゆるイミドエステル化合物は上記硬化処理により可塑性の良好な耐熱性樹脂を与える原料として特に有用である。

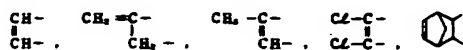
本発明者は、この種を本端にマレイミド基の如き不飽和イミド基を有するエステル類の改良された製造法を提供すべく鋭意研究の結果本発明に到達したものである。



即ち本発明は、

1. 一般式〔I〕

で表わされる不飽和イミドカルボン酸及び／又はそのエステルの少くとも1種の化合物(A)と少くとも1種のポリオール(B)とを反応せしめることを特徴とする不飽和イミドエステル類の製造法〔以下発明(B)ともいう〕である。

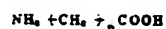
本発明(B)及び(B)において(A)成分と用いられる化合物は一般式〔I〕で表わされる不飽和イミドカルボン酸やそのエステルである。一般式〔I〕におけるDとしては、例えば



及び  があわれられ、特に  が

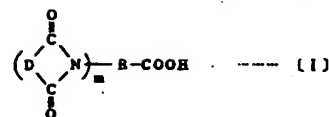
がよい。

一般式〔I〕におけるBとしては、これを便宜上対応するアミノカルボン酸の形で示すと



〔但し、pは1～20の整数〕

で示されるα-アミノカルボン酸、更にはヘキサヒドロ-β-アミノ安息香酸、γ-アミノ



〔但し、式中Rは(m+1)個の有機基、Dはエチレン型炭素-炭素二重結合を含むm個の有機基、mは1以上の整数を示す。〕
で表わされる不飽和イミドカルボン酸及び／又はそのエステルの少くとも1種の化合物(A)と少くとも1種のポリオール(B)とを反応せしめることを特徴とする不飽和イミドエステル類の製造法〔以下発明(B)ともいう〕、及び

2. 一般式〔I〕



〔但し、式中Rは(m+1)個の有機基、Dはエチレン型炭素-炭素二重結合を含むm個の有機基、mは1以上の整数を示す。〕

タルシクロヘキサンカルボン酸等の脂肪族あるいは脂環族のアミノカルボン酸；例えばα-アミノ安息香酸、β-アミノ安息香酸、γ-アミノ安息香酸、α-アミノ-β-カルボキシベンゾフェノン等の芳香族アミノカルボン酸等があげられる。

本発明(B)に用いられる(B)成分としては、一般式〔I〕で示されるイミドカルボン酸の他にそのエステルが好ましく使用される。該エステルとは炭素数1～4のアルキルエステル、あるいは不活性有機基で置換されていてもよい炭素数6～13のアリールエステルである。例えばメチルエステル、エチルエステル、イソプロピルエステル、n-プロピルエステル、sec-ブチルエステル、イソブチルエステル等のアルキルエステル；例えばフェニルエステル、トリールエステル、ナフチルエステル、キシリルエステル、クロルフェニルエステル、メトキシフェニルエステル等、アリールエステル等があげられる。

(B)成分として、これらのイミドカルボン酸及びそのエステルのうち、アリールエステルが

その反応性も高く、次に述べる組成成分あるいは加成分との反応に關し而反應等を供をわな
いので好ましい。殊にフェニルエステルが好ま
しく用いられる。

本発明において組成成分として用いられるポリ
オールとしては、例えばエチレングリコール、
プロピレングリコール、トリメチレングリコー
ル、テトラメチレングリコール、ペンタメチレ
ングリコール、ネオペンタレングリコール、ヘ
キサメチレングリコール、デカメチレングリコ
ール、シクロヘキサングリメチロール、ジエチレ
ングリコール、グリセリン、トリメチロールブ
ロペン、ペンタエリスリトール等の脂肪族ある
いは環状族のポリオール；例えばエービス
(4-ヒドロキシフェニル)プロペン、エー
ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサ
ン、4-ヒドロキシノン等の芳香族ポリオール；例
えばトリス(4-ヒドロキシエチル)イソシア
ヌレート等の複素環含有ポリオール等を挙げる
ことができる。

ベンゾフェノンテトラカルボン酸ジ無水物、ジ
フェニルスルホンテトラカルボン酸ジ無水物、
フタリルテトラカルボン酸ジ無水物、シクロペン
タンテトラカルボン酸ジ無水物、1,4,5,8-ナ
フタレンテトラカルボン酸ジ無水物、トリメリ
フト酸無水物等の酸無水物を挙げることができ
る。例、これらポリカルボン酸及びそのエステ
ル加成性樹脂体以なる例示にすぎず、例えば
分子中にイミド結合、ヒダントイン結合、オキ
サジアゾール結合、ペンフィミダゾール結合、
ペンツオキサゾール結合、トリアゾール結合等
を有するポリカルボン酸及びそのエステル形成
性樹脂体も同様に使用することができる。

本発明の万法に従う反応の態様は大別する
と次の如くになる。

- ① ①成分及び②成分、或いは①、②及び③の
三成分を同時に加熱反応せしめる（本発明Ⅱ
或いは本発明Ⅲ）。
- ② ②成分と③成分とを予め反応せしめ、次い
て①成分を添加し反応せしめる（本発明Ⅳ）。

これらのポリオールはほんの例示であり、他
にも例えばモノジメチル-1,3-ビスヒドロ
キシエチルヒダントインの如き分子中にヒダント
イン結合を有するものやその他イミド結合、
オキサジアゾール結合、ペンフィミダゾール結
合、ペンツオキサゾール結合、トリアゾール結
合等を分子中に有するポリオールも同様に使用
することができる。

本発明において組成成分として用いられるポリ
カルボン酸としては、例えばテレフタル酸、
イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフ
エニルジカルボン酸、ベンゾフェノンジカルボ
ン酸、ジフェニルスルホンジカルボン酸、ジフ
エニルエーテルジカルボン酸、トリマレン酸、
トリメリフト酸、シクロヘキサングカルボン酸、
セバチン酸、デジジン酸等が挙げられる。本発
明においては、ポリカルボン酸のエステル形成性
樹脂体も好ましく用いられる。かかる樹脂体とし
ては酸ハライド、アルキル或いはアリールエス
テル、或いは例えばピロリリフト酸ジ無水物、

これらの反応は通常150〜200℃で、常圧
あるいは減圧下いずれかの成分を融解下あるいは
不溶性樹脂、例えばトルエン、キシレン、タ
ロルペンゼン、ジクロルペンゼン、ニトロペン
ゼン、クレゾール等の溶媒下に行なわれる。

反応に關しては、触媒が好ましく用いられ、
例えばLi, Na, K, Ca, Mg, Mn, Zn, Fe, Co,
Ti, Sb, Sn, Pb, Cu, B或いはこれらの化合物
が用いられる。

本発明において、①成分としてイミドカルボ
ン酸を用い、②成分に於ての反応性が例えばアリ
ールエステルに及ぶものと劣る。しかし、その
中にはジフェニルカーボネート、トリフェニル
カーボネートをカルボン酸に対してはむしろ
それ以上併用すると反応が促進されるので好ま
しい。

本発明により得られる不透明イミドエステル
は用途の如くラジカル的に或いはポリアミン
とのマイグレーションあるいはその他の手段により
硬化せしめることにより耐熱性に優れたポリエ

特開昭53-40760(4)

エステルイミド系樹脂に転化できる。この樹脂は成製品、エナメルワニス、フィルム、含浸ワニス、接着剤等の有用な用途に広く用いることができる。

以下に実施例をあげる。なお例中の「部」はすべて「重量部」である。

実施例1

ジメチルテレフタレート17.6部、エチレンジグリコール6.6部、トリス(ノ-ヒドロキシエタール)イソシアレート6.9部、ナタニウムアトランプトキシド0.9.6部を攪拌機付反応器に仕込み、150-240℃に加熱し、反応によつて生成するメタノールを系外に留去せしめつつ反応せしめた。残液量のメタノールが溜出してから反応物を攪拌機付反応器に移し、250℃で常圧下で30分、次いで15分後に絶対圧約0.5mmHgとなる様にし、更に3分間反応せしめた。次にノ-マレイミド安息香酸フェニル6.9部を添加し反

フェニルメタン2.4部を添加し250℃で15分加熱すると転化し、耐熱性の優れた樹脂を与えることがわかった。

実施例2

攪拌機付反応器にイソフタル酸ジフェニル2.8.2部、ノ-マレイミド安息香酸フェニル11.7.2部、エチレンジグリコール6.2部、ベンタエリスリトール12.6部、ナタニウムアトランプトキシド0.0.7部を仕込み、250℃で常圧下30分、次いで系内を徐々に減圧とし、15分後に約0.5mmHgの絶対圧として更に15分反応せしめ、軟化点100-110℃の透明のイミドエステルを得た。この反応生成物10部に対し1.2部の4-ジアミノジフェニルエタールを添加し、200℃で1時間加熱したところ耐熱性の優れた樹脂が得られた。

実施例3

ノ-マレイミド安息香酸6.2.1部、トリスヒ

ドロキシエタールイソシアレート2.6.1部、ジフェニルカーボネート7.0.6部、ナタニウムアトランプトキシド0.0.3部、及びノ-クレゾール1.0.0部を攪拌機付反応器に仕込み、ノ-クレゾールの濃度下4時間反応せしめた。次に反応物を実施例2と同様の反応器に移しノ-クレゾールを蒸出した後、実施例2と同様に反応せしめたところ軟化点95-105℃の透明のイミドエステル化合物が得られた。

実施例4

ジメチルテレフタレート12.4部、エチレンジグリコール6.2部、ネオペンテングリコール1.0.4部、酢酸カルシウム0.0.2部を攪拌機付反応器に仕込み、150-230℃に加熱し残液量のメタノールを溜出するまで反応せしめた。次に反応物を攪拌機付反応器に移し、ノ-(2,6-エンドメタレン-1,2,2.6-アトランプヒドロフタルイミド)安息香酸フェニル2.2部を添加し250℃で常圧下30分、次に系内を

絶対圧約0.5mmHgとなる様にし、更に3分間反応せしめた。次にノ-マレイミド安息香酸フェニル6.9部を添加し反

実施例5

ジメチルテレフタレート12.4部、エチレンジグリコール6.2部、ネオペンテングリコール1.0.4部、酢酸カルシウム0.0.2部を攪拌機付反応器に仕込み、150-230℃に加熱し残液量のメタノールを溜出するまで反応せしめた。次に反応物を攪拌機付反応器に移し、ノ-(2,6-エンドメタレン-1,2,2.6-アトランプヒドロフタルイミド)安息香酸フェニル2.2部を添加し250℃で常圧下30分、次に系内を